

536-103

AU 15E 48611

J6 1247703

NOV 1986

<p>87-082254/12 A89 E19 G06 L03 (A85) FUJIF 26.04.85 FUJIF PHOTO FILM KK J6 1247-703-A 26.04.85-JP-088488 (05.11.86) C07b-61 C08b-37/16 Mfg. orientated organic cpd. - includes linking organic cpd. with strong dipole moment to <u>cyclodextrin</u> (deriv.) C87-033997</p>	<p>A(3-A, 9-A2, 9-A3, 9-A4, 10-E1, 12-E8, 12-L2E) E(6-A3) G(2- A5B, 6-F3) L(3-J)</p>
<p>Prepn. of organic cpd. oriented to certain direction comprises linking organic cpd. (B) having strong dipole moment or light sensitivity to certain direction with cyclodextrin (CD) or its deriv., and (B-CD) is oriented by inclusion mechanism. Namely, CD part of 1st B-CD receives B part of 2nd B-CD in cylindrical cavity and 2nd B- CD orients the same direction of 1st B-CD by inclusion mechanism, and CD of 2nd B-CD receives B part of 3rd B-CD successively. USE/ADVANTAGE - Specific membrane and surface having sensitivity to light, magnetic and electric fields can be mfd. and used for photo-film prodn. and other electronic devices. (7pp Dwg.No.0/0)</p>	

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-247703

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)11月5日

C 08 B 37/16
C 07 B 61/00

7133-4C
7457-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑯ 発明の名称 配列有機化合物の調製方法

⑰ 特 願 昭60-88488

⑱ 出 願 昭60(1985)4月26日

⑲ 発 明 者 岡 崎 正 樹 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
⑲ 発 明 者 池 川 昭 彦 南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内
⑲ 出 願 人 富士写真フイルム株式 南足柄市中沼210番地
会社
⑲ 代 理 人 弁理士 飯田 敏三

明 記 載

1. 発明の名称

配列有機化合物の調製方法

2. 特許請求の範囲

有機化合物をシクロデkastリンもしくはシクロデkastリン誘導体と連結させた化合物を調製し、これを配列させるに当り、各化合物の一端のシクロデkastリン環部分に別の化合物の有機化合物残基を連結する。さらにその化合物のシクロデkastリン環部分に別の化合物の有機化合物残基を連結する。これを繰り返して有機化合物残基を連続的に配列させるようにしたことを特徴とする配列有機化合物の調製方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は配列を制御した有機化合物の調製方法に関する。

(従来の技術)

近年、有機化合物を、規則正しく配列させた集合体とすることにより、不規則な配列のときにはみられなかった新たな性質の発現を期待すること、すなわち、分子配列の制御に対して多大の関心が持たれており、例えばラングミアープロジェット法による配列の制御された分子層の作成などが行われている。また非線形光学材料の開発においても、双極性の有機化合物を反転対称性を持たせることなく配列させようとする試みが検討されている。例えばニトロアニリン誘導体は、大きな双極性モーメントを有しているため、分子を同じ向きに並べることができれば、大きな非線形光学効果を生ずることが期待される。また、古くから行われている技術のうちでも、例えばヘロゲン化銀の分光増感におけるJ-集合体の利用はまさに規則正しく配列した集合体による新たな性質の発現を期待したものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかし、例えば4-ニトロアニリンは結晶状態では分子同士が互いに双極子モーメントを打ち消し

特開昭61-247703(2)

合うように並行に（反偏対称性を1つよう）を
 ぶため、非偏対称性を示すことができない。
 そこで分子が反偏対称性を持たないように配列す
 るための工夫がいろいろ成されている。その方法
 の一つは分子の構造を変えて行く方法（2-メチ
 ル-4-ニトロアニリン、メチル-（2,4-ジ
 ニトロフェニル）-アミノプロパノートな
 ど）、もう一つは適当な媒体に埋め込む方法（ポ
 リマー、液晶への埋め込みなど）である。

しかし、これらの方法は有機化合物自体の構造
 に変更を加えたり、適当な媒体を利用しなければ
 ならないという問題があり、方法が複雑になると
 いう点で必ずしも満足できるものとは言えなかつた。

したがって、分子の配列による新たな有用な特
 性の発現を期待して分子の配列を制御を容易に可
 能ならしめる技術の出現が望まれている。
 （問題点を解決するための手段）

本発明者は前記目的を達成するための鋭意研究を
 重ねた結果、有機化合物を適当な方法によりシク

ロデキストリン、β-シクロデキストリン、γ-シク
 ロデキストリン・・・と呼ばれている。このう
 ら、α、β、γの三種がよく知られており市販さ
 れている。これらはまた別の呼び方として、シク
 ロヘキサアミロース、シクロヘプタミノース、シ
 クロオクタアミロースなどと呼ばれることもあ
 る。また、これらシクロデキストリンの水酸基を
 エーテル、エステル、アミノ基などにした誘導体
 も知られている。シクロデキストリンに関
 しては、*Chemistry of Cyclodextrins* (Cyclodextrin
 Chemistry) フランクリン・アール・グレイ、
 1978年に詳しく記載されている。

本発明方法を適用する有機化合物には特に制限
 はないが、配列が制御されることにより、新たな
 性質の発現されるものが用いられる。具体例とし
 ては例えば非偏対称性材料として有用なもの（例
 えばニトロアニリン誘導体、ニトロアミノピリジ
 ン誘導体、ニトロピリジン-N-オキシド誘導
 体、炭素誘導体、メロシアンニン色素、フルベン

ロデキストリンあるいはシクロデキストリンの誘
 導体と連結させることによりその目的を達成しう
 ることを見出した。本発明はこの知見に基づき
 なされるに至ったものである。

すなわち本発明は、有機化合物をシクロデキス
 トリンもしくはシクロデキストリン誘導体と連結
 させた化合物を調製し、これを配列させるに当
 り、各化合物の一端のシクロデキストリン部分に
 別の化合物の有機化合物残基を取り込み、さらに
 その化合物のシクロデキストリン部分に別の化合
 物の有機化合物残基を取り込み順次これを繰り返
 して有機化合物残基を連続的に配列させるように
 したことを特徴とする配列有機化合物の調製方法
 を提供するものである。

本発明において用いられるシクロデキストリン
 は多数のD(+)-グルコピラノース単位がα-
 1,4-結合により環を形成した化合物であり、
 1分子を構成するグルコース単位の数により、α
 （6単位）、β（7単位）、γ（8単位）・・・
 なる接頭文字がつけられ、それぞれα-シクロデ

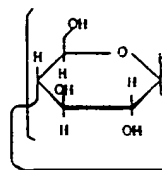
キストリン、β-シクロデキストリン、γ-シク
 ロデキストリン・・・と呼ばれている。このう
 ら、α、β、γの三種がよく知られており市販さ
 れている。これらはまた別の呼び方として、シク
 ロヘキサアミロース、シクロヘプタミノース、シ
 クロオクタアミロースなどと呼ばれることもあ
 る。また、これらシクロデキストリンの水酸基を
 エーテル、エステル、アミノ基などにした誘導体
 も知られている。シクロデキストリンに関
 しては、*Chemistry of Cyclodextrins* (Cyclodextrin
 Chemistry) フランクリン・アール・グレイ、
 1978年に詳しく記載されている。

本発明に用いられる有機化合物としては、なか
 でも双極子モーメントを有する化合物が有効に用
 いられる。具体的には、トロアニン誘導体、分
 光増感剤が好ましく、4-（4-ニトロフェニ
 ル）ピペラジン誘導体、メロシアンニン色素（さ
 らに好ましくは5-（3-アルキルベンゾチアゾリ
 ン-2-イル）ロダニン誘導体のようなシン
 プルメロシアンニン色素）が好ましい。

すなわち、シクロデキストリンまたはその誘導
 体を用いることによって、このような双極子モー
 メントを有する有機化合物を効果的に配列させる
 ことができるようになった。

本発明方法においては、まず上述のシクロデキ
 ストリンもしくはその誘導体が上記有機化合物と

適当な連結基に
 る。このリンク
 望ましい炭素原
 の一端あるいは
 あり、より好ま
 原子である。こ
 うになる。



Org: 配列さ

L: 連結基

X: O, N

a: 5以上

上記式 (I)

(メチル化、エ

X-L-(

1個が好まし

これらのイ

との結合形

ストリンに

固体を連結

く方法のい

また有機イ

法には、シ

接反応させ

する方法、

塩をアリー

シラートと

法、アリー

える方法、

するなどの

これらの

記載されて

オーバーマ

ン・ケミカ

シクロデキストリンの結
その目的を達成しう
はこの知見に基づき

化合物をシクロデキス
トリン誘導体と連結
しを配列させるに当
デキストリン部分に
を取り込み、さらに
ン部分に別の化合
順次これを繰り返
配列させるように
化合物の調製方法

クロデキストリン
ノース単位が α -
た化合物であり、
位の数により、 α
(8単位)・・・
され α -シクロデ

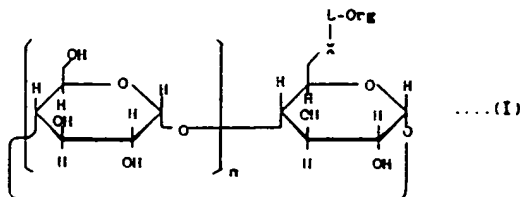
ノ等の非対称フル
染料などの写真
シアニン色素、
色素、ロダシア
)などが挙げら

としては、なか
化合物が有効に用
リン誘導体、分
ニトロフェニ
ニン色素(さら
ベンゾチアゾリ
のようなシン

またはその結晶
な異性子セー
に配列させる

のシクロデキ
り化合物と

適当な連結基によって結合された化合物を調製す
る。この際シクロデキストリンの連結部位として
望ましい炭素原子は、本来、シクロデキストリン
の一級あるいは二級水酸基が存在する炭素原子で
あり、より好ましくは一級水酸基が存在する炭素
原子である。これを構造式で示すと(I)式のよ
うになる。



Orig: 配列させたい有機化合物

L: 連結基

X: O, NR, S

n: 5以上の整数

上記式(I)において水酸基はO-アルキル化
(メチル化、エチル化など)、O-アシル化(ア

X-L-Origは1シクロデキストリン単位当り
1個が好ましい。

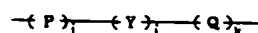
これらの化合物の合成は、シクロデキストリン
との結合形成を最終段階とする方法、シクロデキ
ストリンにあらかじめ連結したい有機化合物の中
間体を連結しておいてその後最終目的化合物に導
く方法のいずれを用いても行うことができる。

また有機化合物とシクロデキストリンとの連結
は、シクロデキストリンのヒドロキシ基と有機
化合物とを反応させてエステル結合やエーテル結合を形成
する方法、またシクロデキストリンのヒドロキシ
基をアリアルスルホネートに変えた後、カルボキ
シレートと反応させてエステル結合を形成する方
法、アリアルスルホネートをさらにアミノ基に変
える方法、アミノ基からさらにアミド結合を形成
するなどの方法がある。

これらの方法については下記の文献等に見
記載されている。B. プレスローおよびL. B.
オーバーマン、ジャーナル・オブ・ジ・アメリカ
ン・ケミカル・ソサイエティ 92 (1970)

セチル化、トシル化など)されていてもよく、ま
たアミノ基、アルキルアミノ基(メチルアミノ基
など)、アシルアミノ基(アセチルアミノ基な
ど)に変わっていてもよい。

また上記式(I)中、連結基Lは次式で表わさ
れる。



(P, Q: $>C=O$, $>C=S$, $>S=O$,

$>SO_2$, $>P(=O)(OH)_2$ など

Y: 置換あるいは無置換のアルキレン、

アリール、アラルキレン、2個の
複素環、芳香族残基など(アルキレ

ン、アラルキレンのメチレン基は、
R', O, Sなどで置きかわって
いてもよい。

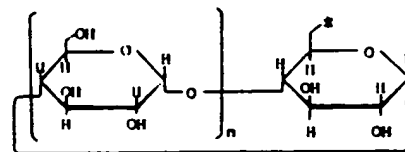
i, j, k: 0または1

またRおよびR'は水素原子、置換あるいは無
置換のアルキル、アリール、アラルキル、1個の
複素環残基を表わす。

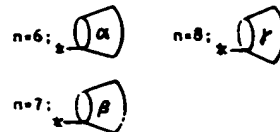
第1075頁; Y, マフイ, T, ヨコイおよび
K, セナダ, ケミストリー・レターズ (1978)

第1037頁 (R. Breslow and L. E. Overman
J. Am. Chem. Soc., 92 1075 (1970); Y.
Katsui, T. Yokoi and K. Nochiide Chem. Lett.,
1037 (1978))

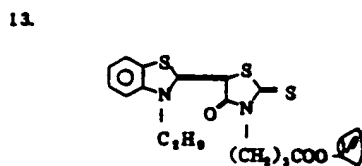
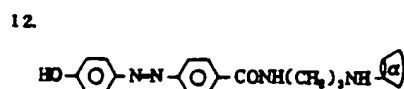
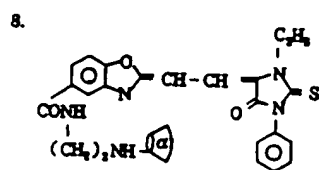
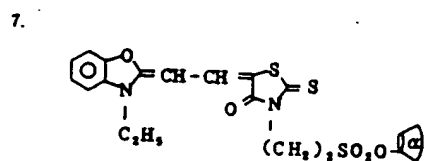
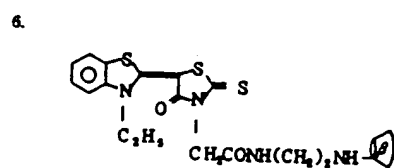
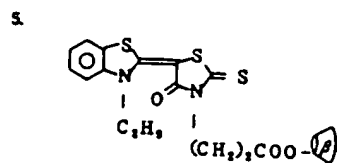
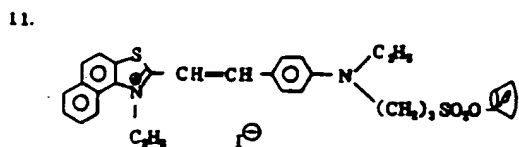
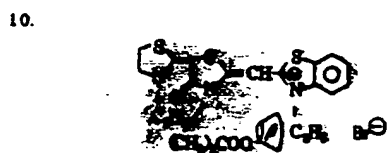
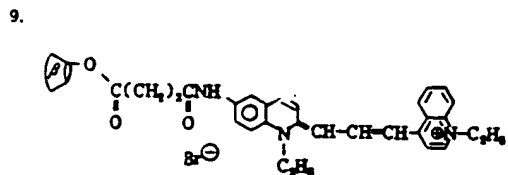
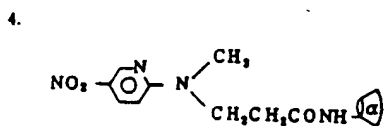
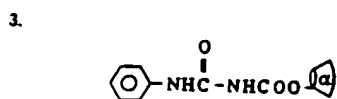
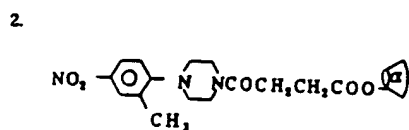
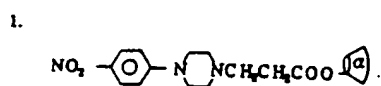
以下に前記式(I)で表わされる化合物の具体
的化合物を例示するが、本発明の範囲はこれに限
定されるものではない。なお以下の化合物例にお
いてシクロデキストリン残基



をnの数に応じて次のように略記する。



例示化合物



本発明
くはその
(C-D-
性)の状
もよく、
本発明
当な腐蝕
性として
ジメチル
ノール、
混合物な
C-D-
以上の腐
ことがで
また、
合には腐
法、腐蝕
を用いる
これら
インダー
スレギュ
(発明の
本発明
と、シク
リ、シク
る分子が
を持たせ
ができる
特に、ス
メントを
クロチキ
せ、自由
度を付た
たな性質
つまり、
可塑とな
ザー状融
用いるこ
また、
充応答性

本発明に用いられるシクロデキストリンもしくはその誘導体に有機化合物が連結した化合物(CD-有機化合物)は溶液(好ましくは水溶液)の状態あるいは固体の状態のいずれで用いてもよく、適当な基盤と共に用いる。

本発明の化合物を用いて配列を行うにはまず適当な前処理に前かがすことが好ましい。用いられる前処理としては水、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルホルムアミド、リン酸トリメチル、メタノール、エチレングリコール、あるいはこれらの混合物などがある。

CD-有機化合物は通常前処理中に $1 \times 10^{-4} M$ 以上の濃度で存在させることによって配列させることができる。

また、CD-有機化合物を固体として用いる場合には溶液の濃度勾配を利用して結晶を得る方法、濃度によって結晶を得る方法などで得た結晶を用いることができる。

これらの配列したCD-有機化合物は種々のバインダー中に存在されることによって、その配列

スレギュレーターを併用してもよい。

(発明の効果)

本発明方法によれば配列させようとする分子と、シクロデキストリンとを連結することにより、シクロデキストリン内部へ配列させようとする分子が順次包接されることにより、反転対称性を持たせずに容易に有機化合物を配列させることができる。

特に、本発明の配列方法を用いると双極子モーメントを有する有機化合物、写真用色素などをシクロデキストリンもしくはその誘導体と結合させて、溶液に配列させることによって非線形光学効果を得たり、分光増感効果を改良したりなどの新たな性質を発現させることができる。

つまり、非線形光学効果によって光波長変換が可能となり非線形光学材料として光通信、レーザー増幅器、光コンピュータ等の素材としても用いることができる。

また、分光増感効果の改良により感光性要素の光応答性の改良(感度の向上、感光波長域の拡大

の効果を一層向上させることができる。ここでバインダーとしては、またゼラチン、三酢酸セルロース、カルゲナン、ポリアクリルアミドなど天然または人工の高分子と混合して用いてもよい。CD-有機化合物のバインダーに対する比率としては $1/100 \sim 100$ (重量比)で好ましく用いられる。

さらに、無機物および有機物の基盤(石英、シリコン、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートなど)上にCD-有機化合物を置いて用いることもできる。この場合、CD-有機化合物とバインダーとの混合物を基盤上に塗布して乾ける方法や、CD-有機化合物の溶液を基盤上に塗布、乾燥させて乾ける方法などを用いることができる。

またいずれの場合においても、A. ウエノら、ジャーナル・オブ・デ・ケミカル・ソサイエティ、ケミカル コミュニケーションズ(1981)194頁(A. Ueno et al., J. Chem. Soc. Chem., 194 (1981))に記載のスペー

など)ができる。

この結果、貴重な素材を提供することができる。

(実施例)

次に本発明を合成例及び実施例に基づきさらに詳細に説明する。

合成例1 化合物例1の合成

(1) 1-(4-ニトロフェニル)ピペラジンの合成

4-ブロモニトロベンゼン50.5g(0.25モル)、ピペラジン64.8g(0.75モル)、トリエチルアミン52ml、アセトニトリル500mlを1L容三口フラスコに入れ、8時間加熱還流撹拌を行った。次いで反応混合物を2Lの水に注ぎ、析出した結晶をろ取した。結晶を一夜乾燥した後、酢酸エチルより再結晶を行って高純化合物を得た。融点135℃~138℃

収量33.8g(収率65%)

(ii) 3-[4-(4-ニトロフェニル)ピペラ

特開昭61-247703 (6)

ジニル]プロパン酸メチルの合成

1-(4-ニトロフェニル)ピペラジニル
20.7g (0.1モル)、3-ブロモプロパン
酸メチル18.7g (0.1モル)、アセトニ
トリル200ml、トリエチルアミン18mlを
500ml容ナス型フラスコに入れ8時間加熱還
流撹拌を行った。次いで反応混合物を1Lの水
に注ぎ、生じた結晶をろ取した。結晶を一夜風乾
した後、メタノールで再結晶して精製化合物を得
た。融点162~162.5℃

収量21.4g (収率73%)

(iii) 3-[4-(4-ニトロフェニル)ピペラ
ジニル]プロパン酸の合成

3-[4-(4-ニトロフェニル)ピペラジ
ニル]プロパン酸メチルエステル18.3g
(55.7ミリモル)とメタノール100mlを
500ml容ナス型フラスコに入れ室温で撹拌し
た。これに水酸化ナトリウム4.40g (110
ミリモル)および水50mlから成る溶液を加え
7時間撹拌した。次いで水250mlを加えてろ

合成例2 化合物例5の合成

ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)
0.25gのピリジン10ml溶液に、室温下で
p-トルエンスルホン5mg、F. R. ハマー
ズ、有品形式化合物-シアニン染料と関連化合物
(Heterocyclic compounds - Cyanine dyes and
related compounds)、ジョン・ウイレイ・ア
ズキ(ニューヨーク、ロンドン)
の「有機合成」に記述されている方法と
類似の方法により合成した。3-カルボキシエチ
ル-β-(3-エチルベンゾチアゾリン-2-イ
リジン)ロダニン0.37gおよびβ-シクロデ
キストリン1.38gを加え、2日間撹拌する。
反応液をろ過し、ろ液を濃縮して得られる残渣を
シリカゲルカラムクロマトグラフィー(アセトニ
トリル-メタノール-水)およびセファテックス
LH-20(商品名、ファーマシア・ファイン
ケミカル社製)(メタノール)によるカラムクロ
マトグラフィーにて精製することにより、例示化
合物5 163mgを得た。

過し、ろ液に過塩酸を加えて弱酸性にし、生じた
沈澱をろ取し、水洗乾燥を行って精製化合物を得
た。融点212~213℃

収量12.1g (収率78%)

(iv) 例示化合物1の合成

3-[4-(4-ニトロフェニル)ピペラジ
ニル]プロパン酸1.40g (5ミリモル)、
α-シクロデキストリン4.88g (5ミリモ
ル)、N, N-シクロヘキシルカルボジイミド
1.25g (6ミリモル)、p-トルエンスルホ
ン少量およびピリジン50mlを100ml容
ナス型フラスコに入れ室温で3日間撹拌した。次
いで反応液をろ過し、ろ液を減圧濃縮した。この
残渣をセファテックス(Sephadex) LH-20 (長
岡薬機: メタノール/水=1/1)でカラムク
ロマトグラフィーを行った。α-シクロデキスト
リンに次いで溶出したフラクションを減圧濃縮す
ることにより、目的の化合物を得た。融点180
℃(分解)

収量617mg (収率10%)

収率 11%

融点 >300℃

実施例1

例示化合物1の濃度 $5 \times 10^{-3}M$ 及び $1 \times 10^{-3}M$
の水溶液を調製し、その吸収スペクトルをB
立340型自動分光光度計を用いて測定した。
一方、3-[4-(4-ニトロフェニル)ピペ
ラジニル]プロパン酸(化合物Aという)
 $5 \times 10^{-3}M$ 濃度の水溶液にα-シクロデキストリ
ンを $0 \sim 5 \times 10^{-3}M$ 濃度の範囲で添加し、例示化
合物1の場合と同様にして、吸収スペクトルを
測定した。その測定条件及び結果を第1表に示
す。

特61-247703 (6)

して弱酸性にし、生じた
を行って環化化合物を得
3で

78%)

で

ロフェニル) ピペラジ

0g (5ミリセル) .

4.88g (5ミリセ

キシルカルボジイミド

. p-トルエンスルホ

10mlを100ml容

で3日間攪拌した。次

を減圧蒸留した。この

shades) LH-20 (展

=1/1) でカラムク

。α-シクロデキスト

クションを減圧蒸留す

物を得た。融点180

0%)

$10^{-5}M$ 及び $1 \times 10^{-3}M$

吸収スペクトルを日

計を用いて測定した。

トロフェニル) ピペ

(化合物Aという)

α-シクロデキストリ

可溶で増加し、例示化

で、吸収スペクトルを

及び結果を第1表に示

表 1

例示化合物	化合物 A				
	1	2	3	4	5
1	$5 \times 10^{-5}M$	$1 \times 10^{-3}M$	$5 \times 10^{-5}M$	$5 \times 10^{-5}M$	$5 \times 10^{-5}M$
2	—	—	0 M	$5 \times 10^{-4}M$	$5 \times 10^{-3}M$
3	10mm	1mm	10mm	10mm	10mm
4	392mm	390mm	380mm	388mm	400mm
5	88mm	82mm	88mm	88mm	76mm

手続補正書 (目録)

昭和60年10月28日

特許庁長官 宇賀 滋 郎 閣

1. 事件の表示

昭和60年特許第88488号

2. 発明の名称

環状有機化合物の調製方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 神奈川県横浜市市中区210番地

名義 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 寛

4. 代理人

住所 東京都港区新橋3丁目7番3号

ミドリヤ第2ビル7階

電話東京03(591)7387

氏名 (7843) 弁理士 櫻 田 隆

5. 補正命令の日付 日 月 年

6. 補正により増加する発明の数 0

7. 補正の対象

明細書の発明の記載と発明の図

特開61-247703 (7)

(αNaI)

第1表の実験No.2)に比べλmaxが長波長側にシフトし、半減幅が狭くなっている。これは実験No.5に示されるように化合物Aに大過剰のα-シクロデキストリンを加えて、α-シクロデキストリンへの化合物Aの包埋が起きた時と同様の傾向である。このことは例示化合物1が分子間で包埋を起こして、下記式に示した状態で例示化合物1が配列されていることを示すものである。

したがって例示化合物1を始めとする本発明の化合物を用いることにより、有機化合物を一定方向に配列することが可能となることがわかる。



○ : α-シクロデキストリン部分

— : HO₂-C₆H₄-CH₂-CH₂-COO部分

8. 補正の内容

(1) 明細書第5頁5行目の「シクロヘプタミノース」を「シクロヘプタアミノース」と補正する。

(2) 同書第6頁9行目の「トロアニリン」を「ニトロアニリン」と補正する。

(3) 同書第15頁5行目の「用いる」を「用いてもよい」と補正する。

(4) 同書第15頁17行目の「濃度」を「溶液の濃度による濃度上昇」と補正する。

(5) 同書第16頁20行目の「Sec.」の後に「Ches.」を挿入する。

(6) 同書第20頁9行目の「シクロヘキシルカルボジイミド」の後に「ジ」を挿入する。

(7) 同書第21頁17行目の「ファーマシア」を「ファルマシア」と補正する。

(8) 同書第21頁20行目の「化合物5」の後に「を」を挿入する。

(9) 同書第21頁16行目の「セファヂックス」を「セファヂックス」と補正する。